

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-120013

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

---

(51)Int.Cl. C08F 2/44  
C08F 2/32  
C08F 6/24  
C08F 8/00  
C08F220/06  
C08F220/06  
C08J 3/24

---

(21)Application number : 06-282763

(71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO  
LTD:THE

(22)Date of filing : 20.10.1994

(72)Inventor : MATSUMURA AKIRA  
KAWAGUCHI YOJI

---

(54) PRODUCTION OF HIGHLY WATER-ABSORBING RESIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a highly water-absorbing resin which suffers little from the deposition of polymer scales on the inside wall, etc., of a reactor during its production, is suppressed in the formation of fine particles, has an easily handleable suitable mean particle diameter, a sharp particle diameter distribution, a high strength of a swollen gel, and a high water-absorbing capacity, and is reduced in the extent of oozing of the absorbed substance.

CONSTITUTION: An aqueous solution of a water-soluble unsaturated monomer comprising a partially neutralized salt of (meth)acrylic acid is subjected to a reverse-phase suspension polymerization reaction in the presence of a  $\beta$ -1,3- glucan in a hydrocarbon solvent to obtain a highly water-absorbing resin. After the water content of this resin is adjusted to 10-30wt.%, the resin is brought into contact with a surface crosslinking agent to initiate the crosslinking reaction of the surface of the resin and 5-20wt.% water is added to the system when 20-85wt.% of the entire crosslinking agent has reacted with the resin to continue the crosslinking reaction.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120013

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl. <sup>9</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F	2/44	M C R		
	2/32	M C E		
	6/24	M F R		
	8/00	M F V		
	220/06	M L N	8619-4 J	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-282763

(22) 出願日 平成6年(1994)10月20日

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区野崎町9番6号

(72) 発明者 松村 明

大阪府吹田市檜切山21番 D-215

(72) 発明者 川口 洋二

岐阜県大垣市西崎町3丁目72番地 2A-201

(74) 代理人 弁理士 大石 征郎

## (54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造法

## (57) 【要約】

【目的】 水溶性不飽和モノマーの水溶液を炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させるに際し、特定の多糖類を共存させると共に、重合後の樹脂を特定条件下で表面架橋することにより、重合に際して器壁等へのスケーリングを起しにくく、微粒子の生成が抑制され、取り扱いやすい適度の平均粒径およびシャープな粒度分布を有し、さらには、膨潤ゲルの強度が大きく、吸水能が高く、ウェットバック量の少ない高吸水性樹脂を得る方法を提供することを目的とする。

【構成】  $\beta$ -1, 3-グルカン類の共存下に、(メタ)アクリル酸の部分中和塩からなる水溶性不飽和モノマーの水溶液を炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合することにより高吸水性樹脂を得る。ついでその樹脂の含水率を10~30重量%に調整した後、該樹脂を表面架橋剤と接触させることにより樹脂表面の架橋反応を開始し、架橋剤全量のうち20~85重量%が樹脂に反応した段階で、系に5~20重量%の水をさらに添加し、架橋反応を続行する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 $\beta$ -1, 3-グルカン類の共存下に、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーの水溶液を架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合することにより高吸水性樹脂を得ること、および、

上記高吸水性樹脂の含水率を10~30重量%に調整した後、該樹脂を表面架橋剤と接触させることにより樹脂表面の架橋反応を開始し、表面架橋剤全量のうち20~85重量%が樹脂に反応した段階で、系に高吸水性樹脂粒子に対し5~20重量%の水をさらに添加し、架橋反応を続行すること、を特徴とする高吸水性樹脂の製造法。

【請求項2】 $\beta$ -1, 3-グルカン類が、 $\beta$ -1, 3-グルコシド結合からなる主鎖のグルコースに $\beta$ -1, 6結合したグルコースの分岐を持つ分岐型 $\beta$ -1, 3-グルカンであって、その $\beta$ -1, 6結合したグルコースの一部に含イオウ置換基を有するものである請求項1記載の製造法。

【請求項3】含イオウ置換基がスルホ酢酸基である請求項2記載の製造法。

【請求項4】 $\beta$ -1, 3-グルカン類の共存量が、水溶性不飽和モノマーに対して0.001~5重量%である請求項1記載の製造法。

【請求項5】逆相懸濁重合を、水溶性不飽和モノマーに対して5重量%以下のHLB10以下の油溶性界面活性剤の共存下に行うことを特徴とする請求項1記載の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、重合に際して反応器や攪拌翼へのスケリングを起こしがたく、微粒子の生成が抑制され、取り扱いやすい適度の平均粒径およびシャープな粒度分布を有し、さらには膨潤ゲルの強度が大きく、吸水能が高く、ウェットバック量の少ない高吸水性樹脂を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】多量の水を吸収する性質を有する高吸水性樹脂は、生理用品や衛生用品において体液を吸収しかつ漏出を防止する体液吸収剤として有用であり、そのほか、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、汚泥凝固剤、乾燥剤、調湿剤などの用途にも使用されている。

【0003】高吸水性樹脂としては、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の部分加水分解物、ポリアクリル酸部分中和塩、ポリエチレンオキサイド系、ポリアクリロニトリル系、ポリビニルアルコール系、またはこれらの架橋体系など種々のものが知られているが、これらの中では、品質・性能の観点から、(メタ)アクリル酸と

(メタ)アクリル酸水溶性塩とを炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合して得たポリアクリル酸部分中和塩が特に有用である。

【0004】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合するに際しては、その重合を分散安定剤としての界面活性剤の共存下に行うのが通常である。この目的の界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレン-オキシプロピレンブロックコポリマーをはじめとする界面活性剤が用いられる。

【0005】上記逆相懸濁重合に際しては、上に例示したような界面活性剤と共にまたはそれに代えて、水溶性高分子を共存させることもある。水溶性高分子共存の目的は、保護コロイド、増粘またはグラフト化にあり、これにより懸濁安定性の向上や粒径の調節などの作用効果が得られることが期待される。

【0006】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合するに際し、水溶性高分子を共存させることにつき開示のある出願としては、たとえば次のようなものがある。

【0007】特開平2-153907号公報には、HLB値が1~8の範囲にあるソルビタン脂肪酸エステルと、HLB値が1~6の範囲にあるショ糖脂肪酸エステルとの混合界面活性剤を共存させることにつき開示があり、その比較例6には、ソルビタンモノステアレートおよびショ糖脂肪酸エステルと共にヒドロキシエチルセルロースを共存させた例があげられている。

【0008】特開平2-196802号公報には、分散剤としてショ糖脂肪酸エステルおよび/またはポリグリセリン脂肪酸エステルを用いること、また水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度調整のために、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸(部分)中和物架橋体、デキストリン、アルギン酸ナトリウムなどの増粘剤を用いることができることが記載されており、その実施例には、モノマー水溶液中にヒドロキシエチルセルロースやポリアクリル酸ナトリウムを存在させた例があげられている。

【0009】特開平3-195713号公報には、(メタ)アクリル酸とその塩を主成分とするアクリル酸系モノマーを、水溶性ラジカル重合開始剤およびヒドロキシエチルセルロースの存在下に、分散剤としてのHLB3~6のソルビタン脂肪酸エステルを使用して油中水滴型逆相懸濁重合法によって重合することが示されている。

【0010】特開昭56-76419号公報には、ヒド

ロキシエチルセルロースを含有したアクリル酸アルカリ金属塩水溶液を、HLB 3～6のソルビタン脂肪酸エステルの存在下に分散させ、架橋剤の不存在下に重合させる水膨潤性ポリマーの製造法が示されている。

【0011】特開昭60-36534号公報には、逆相懸濁重合を行うときの保護コロイドとして、ソルビタン脂肪酸エステル、セルロースエーテル（エチルセルロース、ベンジルセルロース等）、セルロースエスエル（セルロースアセテート、セルロースブチレート、セルロースアセテートブチレート等）、高分子分散剤（マレイン化ポリブタジエン、マレイン化ポリエチレン、マレイン化 $\alpha$ -オレフィン等）を用いることができることが示されている。

【0012】特開昭63-118308号公報には、アクリル酸部分中和塩などのモノマー成分と共に、デンプン、セルロースまたはその誘導体、ポリビニルアルコールなどを共存させてグラフト重合を行ってもよいとの記載がある。

【0013】特開昭60-186506号公報には、ポリ（メタ）アクリル酸塩の水溶液を炭化水素またはハロゲン化芳香族炭化水素中で懸濁重合するに際し、保護コロイドとして油溶性のセルロースエステルまたはセルロースエーテルを使用することが示されている。

【0014】特開平4-120111号公報および特開平4-120112号公報には、水溶性単量体と多糖類（デンプン類、セルロース類）および／または架橋剤を重合することにつき開示があるが、逆相懸濁重合に関する実施例11（両公報共）を含め、多糖類を用いた実施例はあげられていない。

【0015】高吸水性樹脂は、膨潤ゲルの強度が大きく、吸水能が高く、さらにはウェットバック量が少ないことも要求される。ここでウェットバックとは、すでに吸収している尿などが荷重がかかったときに漏れ出る性質である。この観点から、本出願人の出願にかかる特開平3-195705号公報には、高吸水性樹脂を架橋剤で「表面架橋」するに際し、樹脂の含水率を10～30重量%とした後、架橋反応を開始し、その反応が一定程度進んだ段階で水を追加して架橋反応を続けることにより、強度、吸水能、ウェットバック性を改良する方法が示されている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】高吸水性樹脂の製造においては、微粒子の生成が多かったり粒径分布が広がったりすると、目的粒度の収率が少なくなるため生産性が低下する。殊に微粒子の生成が多いときは、デカンテーション、ろ過、乾燥などの諸工程が円滑に行いがたく、取り扱い時に粉塵も発生するため、作業性の点でも著しく不利となる。

【0017】高吸水性樹脂の性能の点でも、粒径分布が広いときは粉体性能のばらつきが大きくなる。また粒径

が小さいときは、水や体液と接触したときにママコ現象を生じたり、不織布など目の粗い材料と組み合わせて用いたときに粒子がその材料の目から漏れ出たりするので、実際の使用に際しトラブルを生ずることになる。

【0018】そこで、逆相懸濁重合に際して微粒子の生成が抑制され、また200～350 $\mu$ m程度の適度の平均粒径の粒子が得られ、しかもそのときの粒度分布がシャープであることが強く望まれる。

【0019】しかるに、特開平2-153907号公報の方法は、平均粒径を大きくすることには成功しているものの、粒度分布が比較的広く微粒子の部分もかなりの量存在するため、目的粒度のものの取得率がそれだけ低下し、またろ過、乾燥などの工程が必ずしも円滑に行いえないという問題点がある。ソルビタンモノステアレートおよびショ糖脂肪酸エステルと共にヒドロキシエチルセルロースを共存させた例にかかる比較例6で得た粒子は、平均粒径が490 $\mu$ mと過大である上、凝集傾向があり、さらには吸水能、吸水速度、保水力が小さいという種々の問題点がある。

【0020】特開平2-196802号公報の方法は、150～550 $\mu$ m程度の粒径の粒子が得られるが、製造条件の許容範囲が狭く、攪拌翼や反応容器の形状、攪拌条件、滴下量などのわずかの条件の違いにより塊状化する傾向があり、工業的には採用しにくいという問題点がある。加えて、この公報の方法においては、重合反応器の器壁や攪拌翼にスケーリングを生じやすいという不利があり、その原因の一つは、粘度調節に添加した増粘剤にあるものと考えられる。

【0021】特開平3-195713号公報の方法は、実施例では202～355 $\mu$ mの粒子が得られているとしてあるものの、粒度分布が広いため微粒子も相当割合で発生する上、得られる粒子は実際には小粒子の集合体であって1次粒子の粒径自体は小さく、たとえばこれを紙おむつに適用した場合、尿を吸収したときに細かな1次粒子に戻ってしまい、不織布などの材料の目から漏れ出してしまうという問題点がある。

【0022】特開昭60-36534号公報には得られる高吸水性樹脂の粒径につき記載がなく、特開平4-120111号公報および特開平4-120112号公報には逆相懸濁重合により得られる高吸水性樹脂の粒径につき記載がないが、いずれの場合も粒径が適度に大きくかつ粒度分布のシャープなものは得られがたい。特開昭56-76419号公報においては、粒径10～300 $\mu$ m程度の高吸水性樹脂を得ており、微粒子の割合が多すぎるという難点がある。特開昭60-186506号公報においては、セルロースエステルまたはセルロースエーテルとして油溶性のものを用いてこれを炭化水素側に溶解しているため、わずかの条件の違いにより塊状化するおそれがある上、中心粒径100～350 $\mu$ m程度の粒子を得ているもののなお粒径の小さいものの割合が

10

20

30

40

50

多いという問題点がある。特開昭63-118308号公報においては、高吸水性樹脂を小片で得た後、これを裁断し、さらに粉碎している。

【0023】また、強度、吸水能、ウェットバック性を改良すべく、高吸水性樹脂を架橋剤で「表面架橋」するに際し、樹脂の含水率を10～30重量%とした後、架橋反応を開始し、その反応が一定程度進んだ段階で水を追加して架橋反応を続ける特開平3-195705号公報に開示の方法も、元となる高吸水性樹脂の製造に際し、微粒子が生成したり、平均粒径が小さかったり、粒度分布が広がったりすることを免かれないので、上記のように後架橋を行っても一定程度の効果しか得られないという限界があった。

【0024】本発明は、このような背景下において、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーの水溶液を炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させるに際し、特定の多糖類を共存させると共に、重合後の樹脂を特定条件下で表面架橋することにより、重合に際して反応器や攪拌翼へのスケールリングを起こしがたく、微粒子の生成が抑制され、取り扱いやすい適度の平均粒径およびシャープな粒度分布を有し、さらには、膨潤ゲルの強度が大きく、吸水能が高く、ウェットバック量の少ない高吸水性樹脂を得る方法を提供することを目的とするものである。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明の高吸水性樹脂の製造法は、 $\beta$ -1, 3-グルカン類の共存下に、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーの水溶液を架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合することにより高吸水性樹脂を得ること、および、上記高吸水性樹脂の含水率を0～30重量%に調整した後、該樹脂を表面架橋剤と接触させることにより樹脂表面の架橋反応を開始し、表面架橋剤全量のうち20～85重量%が樹脂に反応した段階で、系に高吸水性樹脂粒子に対し5～20重量%の水をさらに添加し、架橋反応を続行すること、を特徴とするものである。

【0026】以下本発明を詳細に説明する。

【0027】本発明においては、モノマーとして、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーを用いる。このモノマーは、(メタ)アクリル酸を、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水酸化アンモニウム、アミン類などで部分中和することにより取得できる。

【0028】(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩との混合比は、重量比で30:70～10:90であることが好ましい。つまり(メタ)アクリル酸の部分中和の程度は、全(メタ)アクリル酸の70～90

モル%であることが好ましい。部分中和の程度が小さすぎるときは、得られる高吸水性樹脂の吸水倍率や吸水速度が低下する上、製品粒子が酸性を呈する難があり、一方部分中和の程度が大きすぎるときは、やはり吸水倍率や吸水速度が低下する上、製品粒子がアルカリ性を呈する難がある。

【0029】架橋剤は存在させても存在させなくてもよいが、少量の架橋剤を用いる方が望ましい。架橋剤を用いるときの架橋剤としては、たとえば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、トリアリルイソシアヌレート、(ポリ)エチレングリコールグリシジルエーテル、グリセリンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルなどがあげられる。架橋剤の使用量は、モノマー成分に対し0.0001～0.5重量%程度とすることが多い。

【0030】ラジカル重合開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、 $t$ -ブチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジ- $t$ -ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、 $t$ -ブチルパーオキシアセテート、 $t$ -ブチルパーオキシイソブチレート、 $t$ -ブチルパーオキシピバレート、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、セリウム塩などが例示され、特に水溶性であるものが好ましい。ラジカル重合開始剤の使用量は、モノマー成分に対して0.01～1重量%程度とすることが多い。

【0031】炭化水素溶媒としては、シクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、 $n$ -ペンタン、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、クロルベンゼン、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が例示される。これらの中では、溶媒の沸点、融点、コスト、工業的入手の容易性などを総合考慮すると、 $n$ -ヘキサンおよびシクロヘキサンが特に重要である。

【0032】上述のように、(メタ)アクリル酸と(メタ)アクリル酸水溶性塩とを主成分とする水溶性不飽和モノマーの水溶液を架橋剤の存在下または不存在下にラジカル重合開始剤を用いて炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合させるが、このときの重合温度は50～90℃、重合

時間は0.5～5時間程度に設定するのが適当である。

【0033】そして本発明においては、上記逆相懸濁重合を $\beta$ -1, 3-グルカン類の共存下に行う。この点が本発明の第1のポイントである。

【0034】 $\beta$ -1, 3-グルカン類とは、 $\beta$ -1, 3-グルコシド結合からなる主鎖を有する多糖類を言い、殊にそのような主鎖のグルコースに $\beta$ -1, 6結合したグルコースの分岐を持つ分岐型 $\beta$ -1, 3-グルカンであることが望ましく、さらにはその $\beta$ -1, 6結合したグルコースの一部に含イオウ置換基を有するものが特に望ましい。ここで含イオウ置換基としては、スルホ酢酸基が特に重要であり、そのほか、スルホン酸基、ポリスルホン酸基、システイン基、メチオニン基などもあげられる。

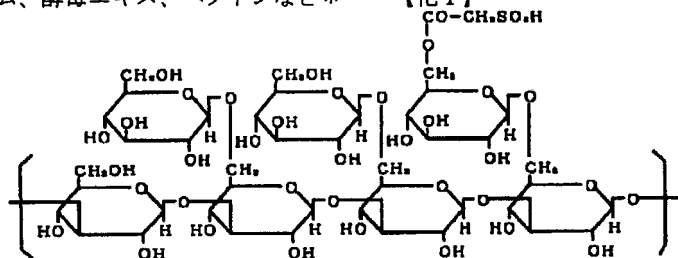
【0035】このような $\beta$ -1, 3-グルカン類は、典型的には、オーレオバシディウム属に属する微生物を、炭素源としてシュクロース、グルコース、フラクトースなどを用い、窒素源として硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、酵母エキス、ペプトンなど\*

\*を用い、微量因子として硫酸マグネシウム、硫酸鉄などの無機イオウ源を用い、さらに必要に応じてマグネシウムイオン、鉄イオンなどの金属イオンや、アスコルビン酸、パントテン酸などのビタミン類を添加した培地を用い、10～60℃（好ましくは25～35℃）にて1～10日間程度通気条件下に培養することにより培養液を得、その培養液から遠心分離、ろ過などの手段により菌体を分離し、得られた清浄液に溶媒や金属イオンを添加して沈澱させ、ついで乾燥、粉碎することにより取得される。

【0036】この方法で得られる $\beta$ -1, 3-グルカン類の代表的なものは、下記の化1に示したように、スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta$ -1, 3-グルカンであって、主鎖のグルコース4個当り $\beta$ -1, 6結合したグルコースの分岐を3個持ち、かつそのグルコースの分岐にスルホ酢酸基からなる置換基を全体に対し0.1～1重量%有しているものである。

【0037】

【化1】



【0038】逆相懸濁重合時の $\beta$ -1, 3-グルカン類の共存量は、水溶性不飽和モノマーに対して0.001～5重量%、好ましくは0.002～2重量%、なかんずく0.005～1重量%に設定される。その量が余りに少ないときは、所期の目的である微粒子の生成抑制、適度の平均粒径を有する粒子の取得および粒度分布のシャープ化の目的を充分には達成できず、一方その量が余りに多いときは、 $\beta$ -1, 3-グルカン類が溶液中で均一な分散または溶解がなされないため、粒径分布が広がるおそれがある。

【0039】なお $\beta$ -1, 3-グルカン類と共に、本発明の趣旨を損なわない範囲で、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリエチレンイミンなどの他の水溶性高分子を併用しても、特に支障とはならない。

【0040】逆相懸濁重合に際しては、HLBが10以下（好ましくは9以下）の油性界面活性剤を共存させるのが通常である。そのような油性界面活性剤の代表例としては、ソルビタン脂肪酸エステル（ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビ

タンセスキステアレート、ソルビタントリステアレート等）、ショ糖脂肪酸エステル（ショ糖と、ステアリン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、オレイン酸などの脂肪酸とのモノ、ジまたはトリエステル等）などがあげられる。この油性界面活性剤は炭化水素溶媒側に溶解させる。油性界面活性剤の共存量は、水溶性不飽和モノマーに対し、5重量%以下とし、通常は0.05～3重量%、殊に0.1～2重量%とすることが多い。油性界面活性剤の使用は、粒径が小さくなったりあるいは塊状になったりするのを防止するのに好都合である。

【0041】逆相懸濁重合に際しては、炭化水素溶媒中に $\beta$ -1, 3-グルカン類およびラジカル重合開始剤を含む水溶性不飽和モノマーの水溶液を仕込むが、このときの炭化水素溶媒と水溶液との割合は、重量比で、10:1～1:1、好ましくは5:1～2:1とすることが多い。

【0042】このときの水溶液の仕込み方法は、一括仕込み、間歇仕込み、連続仕込みのいずれであってもよいが、間歇仕込みまたは連続仕込みとし、そのような仕込みの間に水の一部を炭化水素溶媒と共に系外に共沸除去すると、重合熱の発生の均一化が図られ、重合反応を安定に保つことができるので特に望ましい。

【0043】重合終了後は、デカンテーション、ろ過、

遠心分離等により生成粒子を分離し、ついで洗浄、乾燥を行う。これにより、微粒子の生成が抑制され、適度の粒径(200~350 $\mu$ m程度)およびシャープな粒度分布を有する高吸水性樹脂が得られる。しかも $\beta$ -1, 3-グルカン類を共存させている本発明にあっては、重合時に反応器や攪拌翼にスケーリングを生じがたい。

【0044】そして本発明においては、上記高吸水性樹脂の含水率を10~30重量%に調整した後、その樹脂を表面架橋剤と接触させることにより樹脂表面の架橋反応を開始し、表面架橋剤全量のうち20~85重量%

(殊に25~80重量%)が樹脂に反応した段階で、系に高吸水性樹脂に対し5~20重量%の水をさらに添加し、架橋反応を続行する。この点が本発明の第2のポイントである。ここで含水率は湿潤樹脂基準で表わしたものであり、含水ポリマーを105℃で3時間オーブン中で乾燥したときの乾燥前後の重量差を乾燥前の重量で除し、100倍したものである。

【0045】ここで表面架橋剤としては、3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボン酸-3', 4'-エポキシシクロヘキシルエステル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルなどが用いられる。表面架橋剤の使用量は、樹脂に対し0.0005~3重量%、殊に0.001~1重量%とすることが望ましく、その量が余りに少ないときはゲル強度などの改良効果が不足し、その量が余りに多いときは吸水性能が低下する。

【0046】表面架橋剤は、通常、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、ヘキサン、水などの溶媒に溶解した溶液の形態で樹脂に混合され、架橋反応に供せられる。反応温度は40~90℃程度とし、反応時間は30~180分程度とすることが多い。

【0047】表面架橋剤との反応に際しては、上記のように樹脂の含水率は10~30重量%に調整され、含水率が10重量%未満では初期の表面架橋反応速度が小さくなり、一方30重量%を越えるとポリマー内部にまで架橋が進行して、表面架橋効果が薄れたり、架橋密度むらや粒子の凝集を起こしやすくなる。

【0048】また先にも述べたように、表面架橋剤全量のうち20~85重量%が樹脂に反応した段階で、系に5~20重量%の水をさらに添加し、架橋反応を続行する。この場合の水の添加は、一括でまたは分割して行う。水の添加時期が上記の時期から外れるときには、膨潤ゲル強度、吸水能、ウェットバック性の点で所期の改良効果が充分には得られない。また、水の添加量が5重量%未満の場合は架橋による改良効果が不足し、20重量%を越える場合には樹脂粒子の凝集が起こりやすくな

る。

【0049】表面架橋剤全量のうち20~85重量%が樹脂に反応した段階で水を添加するには、表面架橋剤を一括仕込みして、架橋反応の進行を見ながら、残存表面架橋剤の量に基いて水の添加時期を決めてもよく、予め仕込み予定量の20~80重量%を添加して実質的に全量反応させた後、水を添加すると共に、残りの量の架橋剤を添加して反応を進めるようにしてもよい。

【0050】本発明の方法により得られる高吸水性樹脂は、生理用品や衛生用品において体液や排泄物を吸収し漏出を防止する体液吸収剤として特に有用である。そのほか、土壌の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、脱水剤、乾燥剤、調湿剤、汚泥・液状廃棄物の凝固剤、重金属吸着材、薬剤・芳香剤の徐放剤、パップ剤などの用途にも使用できる。

【0051】

【作用】本発明においては、水溶性不飽和モノマーの水溶液の逆相懸濁重合を、 $\beta$ -1, 3-グルカン類(またはこれと油溶性界面活性剤)の共存下に行うように工夫したため、重合時に反応器や攪拌翼にスケーリングを生じがたい上、微粒子の発生が抑制され、取り扱いやすい適度の平均粒径(200~350 $\mu$ m程度)およびシャープな粒度分布の高吸水性樹脂が得られる。これは、高粘度の(メタ)アクリル酸部分中和塩の系にあっては、通常の水溶性高分子では増粘効果が減殺されるのに対し、 $\beta$ -1, 3-グルカン類の存在する系にあっては高粘度が維持されることが一つの理由になっているものと思われる。

【0052】また上記のようにして高吸水性樹脂を得た後、その「表面架橋」に特別の工夫を講じたため、元となる高吸水性樹脂の好ましい粒径および粒度分布と相まって、膨潤ゲルの強度が大きく、吸水能が高く、ウェットバック量の少ない高吸水性樹脂を得ることができる。

【0053】

【実施例】次に実施例をあげて本発明をさらに説明する。以下「%」とあるのは重量%である。

【0054】実施例1

( $\beta$ -1, 3-グルカン類の生産) オーレオバシディウム属に属する微生物であるオーレオバシディウムsp. K-1 (FERM P-12989) を、ツァベック培地(シュクロース3%、硝酸ナトリウム0.2%、リン酸カリウム0.1%、塩化カリウム0.05%、硫酸マグネシウム・7水和物0.05%、硫酸鉄・7水和物0.001%)で、27℃、48時間振とう培養したものを種菌とし、ジャーファーマンターにより温度27℃、攪拌数300rpm、通気量50リットル/minの条件下で96時間培養した。

【0055】ついで培養終了液からろ過により菌体を分離除去し、得られたろ液に激しく攪拌しながら1.2倍体積量のイソプロパノールを徐々に添加した。析出してきた多糖類繊維を回収し、アセトン槽において浸漬、洗

浄、脱水した後、70℃で乾燥した。このような繊維をフェーザーで粉碎して粉末化し、多糖類を得た。

【0056】この多糖類を常法により分析したところ（科学と工業、64（3）、131-135（1990）、Agricultural & Biological Chemistry、47（6）、1167-1172（1983）を参照）、この多糖類は先に述べた化1の構造を有するもの、すなわち、スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型β-1, 3-グルカンであることが確認できた。1分子中のグルコース単位の総数は約1500、全体に占めるイオウ含有量は0.05%であった。

【0057】〈逆相懸濁重合〉次に、下記に詳述する逆相懸濁重合により、ポリアクリル酸部分中和塩系高吸水性樹脂を製造した。

【0058】攪拌機、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けた2リットルのセパラブルフラスコAに、シクロヘキサン800g、ソルビタンモノステアレート0.8gおよびショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬株式会社製の「DKエステルF-70」）0.8gを仕込み、窒素バブリングを30分間行って、溶存空気およびフラスコ内の空気を追い出した。

【0059】別のセパラブルフラスコBに80%アクリル酸水溶液260gを仕込んだ後、28%水酸化ナトリウム水溶液310gを冷却下に徐々に滴下して中和した。ついで、0.5%N、N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液8gと上記で得たスルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型β-1, 3-グルカン0.3g（モノマーに対してほぼ0.1%）を添加し、溶解した。溶解後、10%過硫酸アンモニウム水溶液4gを加え、攪拌しながら窒素バブリングを行い、溶存空気を追い出した。

【0060】フラスコAを73℃に昇温した後、回転数は350rpmに設定して、フラスコB内の溶液を3時間かけて滴下しながら、滴下開始と同時にジャケットの温水を75℃に保ち、シクロヘキサンと水とを共沸させ、水230mlを追い出した。その後、引き続き共沸脱水を行い、樹脂の含水率が25%になったところで冷却してから、吸引ろ過機によりろ過を行った。生成粒子を温度105℃で3時間乾燥し、高吸水性樹脂を得た。なお重合に供したフラスコ器壁および攪拌翼には、ほとんどスケーリングが認められなかった。

【0061】この粒子の平均粒径は308μm、105μm以下の微粒子の割合は3.5%、吸水能は、純水が890g/g、0.9%食塩水が72g/gであった。

【0062】〈表面架橋〉上記で得た高吸水樹脂を含水率22.5%に調節した含水ポリマー200gをニーダーに仕込み、表面架橋剤の一例としてのポリエチレングリコールジグリシジルエーテル0.155g（樹脂に対し0.1%）を水5gに溶解した水溶液を添加した。

【0063】この状態でニーダーのジャケット温度を70℃に設定して混練を行い、40分経過後に表面架橋剤の残存率が55%になったことを確認してから、7%の

水を添加して混練し、また80分経過後に表面架橋剤の残存率が30%になったことを確認してから、5.5%の水を添加して混練し、さらに1時間混練を続けて残りの表面架橋剤を反応させた。

【0064】反応終了後、70℃で1時間常圧にて乾燥し、ついで真空乾燥機にて90℃で1.5時間乾燥を行い、表面架橋を行った高吸水性樹脂を得た。得られた樹脂の平均粒径は315μm、105μm以下の微粒子の割合は3.2%、吸水能は、純水が880g/g、0.9%食塩水が71g/g、膨潤ゲル強度は $6.0 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>、ウェットバック値は1.6gであった。

【0065】〈高吸水性樹脂の特性評価方法〉なお上記および以下において、高吸水性樹脂の特性評価は次のようにして行った。

#### 【0066】平均粒径

標準篩を用いて篩分けを行ったときに50%が通過するときの篩目に基いて定めた。

#### 【0067】吸水速度

0.9%食塩水50gを用いてボルテックス法に従って測定した。

#### 【0068】純水および0.9%食塩水の吸水能

純水または0.9%食塩水が入った100ml容量のビーカーに上記の粒子0.2gを投入し、室温で20分間放置後、膨潤ゲルを200メッシュ金網で20分間かけてろ過し、水切りした後の膨潤ゲルの重さを測定して求めた。

#### 【0069】膨潤ゲルの強度

100ml容量のビーカーに高吸水性樹脂1gと0.9%食塩水25gをとり、軽くかき混ぜた後、放置して、25倍に膨潤した膨潤ゲルを得、この膨潤ゲルを室温下に5時間放置してから、ネオカードメーター（飯尾電機株式会社製の「N-302型」）により膨潤ゲル強度を測定した。

#### 【0070】ウェットバック値

シート状に加工した綿状パルプ（120mm×280mm×5mm）の中央部（100mm×240mm）に高吸水性樹脂5gを均一に散布し、ついで上記の綿状パルプと同形の綿状パルプシートを上面より密着させてテスト用おむつを作製し、そのおむつの上面中央部に滴下ロートを通して人工尿約75gを注入し、20分経過後にさらに約75gの人工尿を注入し、20分経過後に100mm×100mmの大きさのろ紙約60gと錘り3.5kgを順に載せて3分間放置した。その後、錘りおよびろ紙を順次取り除き、ろ紙の重量を測定して、ろ紙の重量の増加量を求めて尿の戻り量（ウェットバック値）とした。

#### 【0071】実施例2

スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型β-1, 3-グルカンの添加量を実施例1の1/10の0.03g（モノマーに対してほぼ0.01%）としたほかは実施例1を繰り返した。フラスコ器壁および攪拌翼にはほとんどスケーリン

10

20

30

40

50



グが認められなかった。得られた高吸水性樹脂粒子の平均粒径は225 $\mu\text{m}$ 、105 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は7.8%、吸水能は、純水が910g/g、0.9%食塩水が73g/gであった。

【0072】この樹脂を用いて、実施例1と同様にして「表面架橋」反応を行った、得られた樹脂の平均粒径は240 $\mu\text{m}$ 、105 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は7.0%、吸水能は、純水が900g/g、0.9%食塩水が71g/g、膨潤ゲルの強度は $5.3 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>、ウエットバック値は2.7gであった。

#### 【0073】実施例3

実施例1で得た高吸水樹脂を含水率22.5%に調節した含水ポリマー200gをニーダーに仕込み、表面架橋剤の一例としての3, 4-エポキシシクロヘキサノカルボン酸-3', 4'-エポキシシクロヘキシルエステルを樹脂に対し0.03%となるようにシクロヘキサン5gに溶解した水溶液を添加した。

【0074】この状態でニーダーのジャケット温度を70℃に設定して混練を行い、40分経過後に表面架橋剤の残存率が70%になったことを確認してから、7%の水を添加して混練し、また80分経過後に表面架橋剤の残存率が27%になったことを確認してから、5.5%の水を添加して混練し、さらに1時間混練を続けて残りの表面架橋剤を反応させた。

【0075】反応終了後、70℃で1時間常圧にて乾燥し、ついで真空乾燥機にて90℃で1.5時間乾燥を行い、表面架橋を行った高吸水性樹脂を得た。得られた樹脂の平均粒径は310 $\mu\text{m}$ 、105 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は3.4%、吸水能は、純水が870g/g、0.9%食塩水が71g/g、膨潤ゲル強度は $8.8 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>、ウエットバック値は0.7gであった。

#### 【0076】比較例1

スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンの添加量を省略したほかは実施例1と同様にして逆層懸濁重合を行った。得られた高吸水性樹脂の平均粒径は173 $\mu\text{m}$ 、105 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は17.7%、吸水能は、純水が920g/g、0.9%食塩水が73g/gであった。

【0077】この樹脂を用いて、実施例1と同様にして「表面架橋」反応を行った。得られた樹脂の平均粒径は175 $\mu\text{m}$ 、105 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は17.1%、吸水能は、純水が880g/g、0.9%食塩水が71g/g、膨潤ゲルの強度は $4.7 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>、ウエットバック値は3.2gであった。

#### 【0078】比較例2

スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンに代えて、ヒドロキシエチルセルロース0.3gを添加したほかは実施例1を繰り返した。この際、フラスコ器壁および攪拌翼に若干のスケールが認められた。得られた高吸水性樹脂粒子の平均粒径は184 $\mu\text{m}$ 、10

5 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は16.3%、吸水能は、純水が920g/g、0.9%食塩水が73g/gであった。

【0079】この樹脂を用いて、実施例1と同様にして「表面架橋」反応を行った。得られた樹脂の平均粒径は187 $\mu\text{m}$ 、105 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は16.0%、吸水能は、純水が900g/g、0.9%食塩水が71g/g、膨潤ゲルの強度は $5.0 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>、ウエットバック値は3.0gであった。

#### 【0080】比較例3

10 ヒドロキシエチルセルロースの添加量を1.5gにしたほかは比較例2を繰り返したところ、比較例2とほぼ同様の性質を有する高吸水性樹脂粒子が得られたが、フラスコ器壁および攪拌翼へのスケールが顕著であった。

#### 【0081】比較例4

スルホ酢酸基を置換基に持つ分岐型 $\beta-1$ 、3-グルカンに代えて、ポリアクリル酸ナトリウム0.3gを添加したほかは実施例1を繰り返した。得られた高吸水性樹脂粒子の平均粒径は179 $\mu\text{m}$ 、105 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は17.3%、吸水能は、純水が930g/g、0.9%食塩水が73g/gであった。

【0082】この樹脂を用いて、実施例1と同様にして「表面架橋」反応を行った。得られた樹脂の平均粒径は182 $\mu\text{m}$ 、105 $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の割合は16.9%、吸水能は、純水が920g/g、0.9%食塩水が72g/g、膨潤ゲルの強度は $5.1 \times 10^4$  dyne/cm<sup>2</sup>、ウエットバック値は3.2gであった。

#### 【0083】

【発明の効果】本発明においては、水溶性不飽和モノマーの水溶液の逆相懸濁重合を、 $\beta-1$ 、3-グルカン類（またはこれと油性界面活性剤）の共存下に行うように工夫したため、重合時に反応器や攪拌翼にスケールを生じがたく、微粒子の発生が抑制され、取り扱いやすい適度の平均粒径（200～350 $\mu\text{m}$ 程度）およびシャープな流動分布を有する高吸水性樹脂が安定して製造できる。

【0084】また上記のようにして高吸水性樹脂を得た後、その「表面架橋」に特別の工夫を講じたため、元となる高吸水性樹脂の好ましい粒径および粒度分布と相まって、膨潤ゲルの強度が大きく、吸水能が高く、ウエットバック量の少ない高吸水性樹脂を得ることができる。

【0085】従って、目的粒度のものの収率が高くなって生産性が向上する上、デカンテーション、ろ過、乾燥などの諸工程も円滑に行うことができ、取り扱い時の粉塵の発生も少なく、作業性が良好となる。また得られた粒子は、水や体液と接触したときにママコ現象を起こさず、また不織布など目の荒い材料と組み合わせ用いても漏れなどのトラブルを生ずることもない。さらに、吸収している尿などに荷重がかかったときにも、一旦吸収した尿などが漏れ出るおそれがない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 F 220/06

C 0 8 J 3/24

識別記号

M L P

C E Y Z

庁内整理番号

8619-4 J

F I

技術表示箇所